

III.1. INTRODUCTION

On s'intéresse dans ce chapitre à la modélisation de la composition chimique à l'équilibre thermodynamique d'un mélange gazeux dont la concentration en oxygène O_2 varie de 1 à 99% et la pression varie de 0,01 à 10 atm.

Ainsi, la loi d'action de masse (loi de Saha, loi de Guldberg et waage) permet à l'équilibre thermodynamique de déterminer les concentrations des différentes espèces soumises à une énergie variant de 1 à 2 eV.

III.1. LOI D'ACTION DE MASSE

Les plasmas sont le siège d'un grand nombre de réactions chimiques que l'on peut écrire sous la forme :



Où v_j^i, v_j^d sont les coefficients stoechiométriques des réactions inverses et directes, N est le nombre d'espèces chimiques présentes dans le mélange, A_j représente le symbole de l'espèce chimique j .

Si les conditions externes aux plasmas (pression, température) sont maintenues constantes par exemple par la pression atmosphérique et par le champ électrique, alors l'équilibre chimique est atteint lorsque les fonctions d'état sont invariables. Par conséquent, nous pouvons écrire pour l'enthalpie libre :

$$\left(\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} dN_i \right)_{N_{j \neq i}} \right)_{T_s, i, P} = 0 \quad (\text{III.2})$$

dN_i est la variation du nombre d'espèce i . Pour la réaction (III.1) nous avons

$$dN_i = v_i \quad (\text{III.3})$$

En introduisant les potentiels chimiques, la relation (III.2) devient :

$$\sum_{i=1}^N u_i v_i = 0 \quad (\text{III.4})$$

Nous avons vu que le potentiel chimique u_i s'exprime en fonction du potentiel chimique calculé à la pression de référence P^0 :

- A l'équilibre thermique :

$$u_i = u_i^0 + RT \ln \frac{RT n_i}{p^0} \quad (\text{III.5})$$

- Avec un déséquilibre thermique :

$$u_i = u_i^0 + RT_{tri} \ln \frac{RT_{tri} n_i}{p^0} \quad (\text{III.6})$$

Le potentiel chimique u_i^0 s'exprime en fonction des fonctions de partition. La relation (III.4) devient

- A l'équilibre thermique :

$$\prod_i n_i^{v_i} = e^{-\frac{\sum_i v_i e_i^0}{RT}} \prod_i \left(\left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{Z_{int}} \right)^{v_i} \quad (\text{III.7})$$

- Avec un déséquilibre thermique :

$$\prod_i (n_i)^{RT_{tri} v_i} = e^{-\sum_i v_i e_i^0} \prod_i \left(\left(\frac{2\pi m_i kT_{tri}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Rv_i T_{rot i}}{Z_{rot i}} \frac{Rv_i T_{vib i}}{Z_{vib i}} \frac{Rv_i T_{ex i}}{Z_{ex i}} \right) \quad (\text{III.8})$$

Nous remarquons qu'à l'équilibre thermique nous retrouvons la formule III.7. Ces deux relations constituent les lois d'action de masse qui gouvernent l'équilibre des constituants d'une réaction chimique à l'équilibre thermique et hors d'équilibre thermique.

Si nous appliquons la formule III.8 à l'ionisation :



Nous retrouvons la loi de Saha

$$\frac{n_A + n_{e^-}}{n_a} = 2 \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z_{int A^+}}{Z_{int A}} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (\text{III.10})$$

Où E_i est l'énergie d'ionisation

De même si nous appliquons la formule III.8 à la dissociation du type :



Nous retrouvons la loi de Guldberg et Waage

$$\frac{n_A + n_A}{n_{AB}} = \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{z_{int A} z_{int B}}{z_{int AB}} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (III.12)$$

Où E_d représente l'énergie de dissociation de la molécule AB.

La loi d'action de masse hors d'équilibre thermique est similaire à celle établie par Potapov [58]. Nous retrouvons, en posant les mêmes hypothèses de températures internes, les relations utilisées par de nombreux auteurs [59, 60, 61] sous le nom d'équation de Saha modifiée pour effectuer les calculs de composition. Dans ce cas les hypothèses sur les températures internes sont les suivantes :

$$\begin{cases} T_{vib} = T_{rot} = T_{ex diat} = T_{tr l} = T_l \\ T_{tr e^-} = T_{ex at} = \theta T_{tr l} = T_{e^-} \end{cases}$$

Dans ces conditions, nous sommes conduits aux relations suivantes :

- Pour l'ionisation d'une espèce atomique :

$$n_{e^-} \left(\frac{n_{A^+}}{n_A} \right)^{\frac{1}{\theta}} = 2 \left(\frac{2\pi m_{e^-} k T_{e^-}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{z_{int A^+}(T_{e^-})}{z_{int A}(T_{e^-})} \exp\left(\frac{-E_i}{RT_{e^-}}\right) \quad (III.13)$$

- Pour l'ionisation d'une espèce polyatomique :

$$n_{e^-} \left(\frac{n_{B^+}}{n_B} \right)^{\frac{1}{\theta}} = 2 \left(\frac{2\pi m_{e^-} k T_{e^-}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{z_{int B^+}(T_l)}{z_{int B}(T_l)} \exp\left(\frac{-E_i}{RT_{e^-}}\right) \quad (III.14)$$

- Pour la dissociation d'une espèce diatomique :

$$\frac{n_A + n_B}{n_{AB}} = \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(z_{int A}(T_e^-) z_{int B}(T_e^-))^{\theta}}{z_{int AB}(T_l)} \exp\left(\frac{-E_d}{RT_l}\right) \quad \text{(III.15)}$$

La résolution de ce système d'équations (choisies selon le cas à étudier) consiste à rechercher les concentrations qui rendent la dérivée de l'enthalpie libre nulle pour chaque réaction chimique, ce qui revient à rechercher le minimum de l'enthalpie libre pour chaque réaction.

III.3. RESOLUTION DU SYSTEME

La résolution de ce système d'équations non linéaires a été réalisée par la méthode de Newton – Raphson. Nous avons linéarisé celles-ci en faisant un développement limité en série de Taylor.

Principe

Soit $X^* = (X^*1, X^*2, \dots, X^*10)$ vecteur solution du système non linéaire

$$F_i(X) = 0 \quad i = 1, \dots, 10$$

Si chaque fonction f_i est continue et différentiable, alors par développement (de premier ordre) en série de Taylor dans le voisinage d'une estime $X^{(k)}$ (valeur initiale) proche de la solution X^* .

$$f_1(X^*) = f_1(X^{(k)}) + \sum_{j=1}^{10} \left. \frac{\partial f_1(X)}{\partial X_j} \right|_{X=X^{(k)}} (X_{ij}^* - X_j^{(t)}) = 0 \quad \text{(III-16)}$$

Où

$$\sum_{j=1}^{10} \left. \frac{\partial f_i(X)}{\partial X_j} \right|_{X=X^{(k)}} (X_{ij}^* - X_j^{(t)}) = -f(X^{(k)}) \quad \text{(II-17)}$$

Cette dernière relation peut se mettre sous la forme

$$E^{(k)} \cdot \Delta X^{(k)} = F^{(k)} \quad \text{(II-18)}$$

En posant la matrice

$$E_{ij} = \frac{\partial f_i(\mathbf{X})}{\partial X_j}$$

Le vecteur

$$\Delta \mathbf{X}^{(k)} = \mathbf{X}^* - \mathbf{X}^{(k)}$$

Et le vecteur

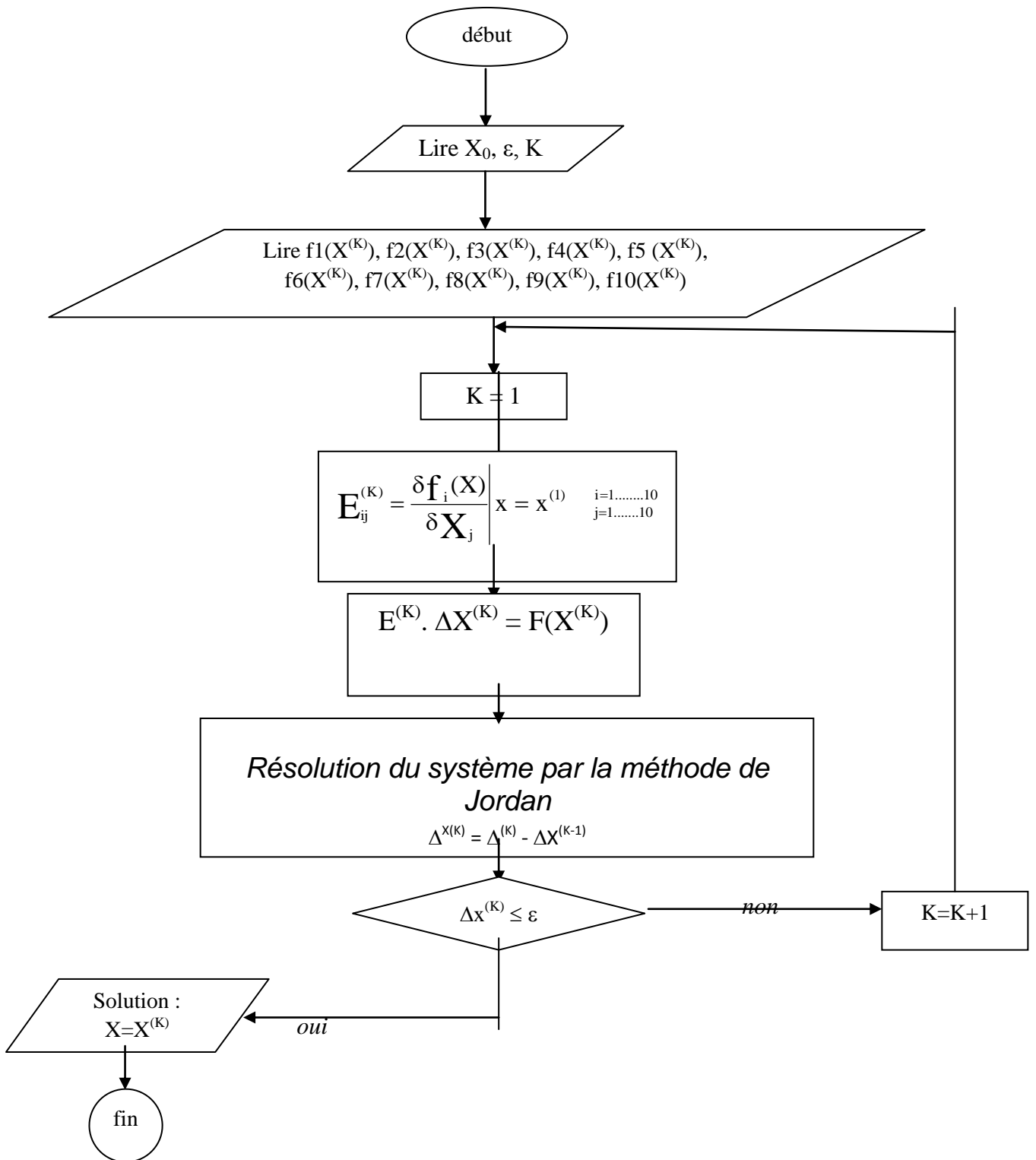
$$\mathbf{F}(\mathbf{k}) = -\mathbf{f}(\mathbf{X}^{(k)})$$

Le système linéaire ainsi obtenu est résolu par la méthode de Jordan. On peut alors calculer $\Delta \mathbf{X}^{(k)}$ qui est une estimation de l'erreur commise en approximant \mathbf{X}^* par $\mathbf{X}^{(k)}$. On peut donc obtenir une meilleure estimation $\mathbf{x}^{(k+1)}$ de \mathbf{X}^* par

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{X}^{(k)} + \Delta \mathbf{X}^{(k)}$$

On continue jusqu'à ce que l'erreur $\Delta \mathbf{X}^{(k+1)}$ tende vers 0.

$$|\mathbf{X}^{(k+1)} - \mathbf{X}^{(k)}| < \varepsilon$$



Organigramme de la méthode de Newton – Raphson pour la résolution de système non linéaire.

III.4 CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre la loi d'action de masse qui permet à l'équilibre thermodynamique de déterminer les concentrations des différentes espèces, ainsi que la méthode numérique de résolution de ces équations et l'algorithme de résolution du système.